

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—41377

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 F 7/00  
B 05 D 3/10

識別記号

庁内整理番号  
7537—4K  
7048—4F

⑭ 公開 昭和57年(1982)3月8日

発明の数 5  
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑮ 被覆組成物および被覆方法

⑯ 特 願 昭56—109929

⑰ 出 願 昭56(1981)7月14日

優先権主張 ⑱ 1980年7月14日 ⑲ 米国 (US)  
⑳ 168811

㉑ 発 明 者 ガリー・エイ・レツジ  
アメリカ合衆国48077 ミシガン  
州スターリング・ハイツ・ハツ

カー・ドライブ37729

㉒ 出 願 人 フツカー・ケミカルズ・アンド  
・プラスチック・コーポレー  
ション  
アメリカ合衆国ミシガン州マジ  
ソン・ハイツ・ステフエンソン  
・ハイウェイ32100

㉓ 代 理 人 弁理士 秋元輝雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

被覆組成物および被覆方法

2. 特許請求の範囲

- (1) pH 5 以下を有する酸性で水性のクロムを含有しない組成物であつて、少くともそれぞれ 1 ppm の濃度で、金属表面と接触せしめた場合にこの金属の表面に耐食性を与えるのに十分な量の溶解性ハフニウム、ふつ化物および植物性タンニンを含む組成物。
- (2) ハフニウム濃度が 4 ないし 100 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- (3) ふつ化物から F : H<sub>2</sub> の重量比において少くとも 0.64 : 1 で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- (4) さらに硝酸または硝酸塩化合物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(5) さらにりん酸塩化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(6) りん酸塩濃度が少くとも 10 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 5 項に記載の組成物。

(7) タンニン濃度が少くとも 25 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(8) さらにクエン酸またはクエン酸化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(9) さらにジルコニウム化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(10) ハフニウム濃度がジルコニウム濃度以上であることを特徴とする特許請求の範囲第 9 項に記載の組成物。

(11) さらにチタン化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

- (12) ハフニウム濃度がチタニウム濃度以上であることを特徴とする特許請求の範囲第 11 項に記載の組成物。
- (13) さらにリチウム化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- (14) さらに樹脂化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- (15) さらに少くとも一種の酸性またはアルカリ性 pH 調節剤を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- (16) 金属表面上に耐食性のペイント受容性皮膜を形成せしめるためのクロムを含まない方法であつて金属表面を pH 5 以下であり少くともそれぞれ 1 ppm の希可溶性ハフニウムおよびふつ化物を含有する水性の酸性組成物と皮膜形成に十分な時間および温度において接触せしめる方法。
- (17) pH が 3.5 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (18) pH が 2 以下ではないことを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (19) ハフニウム濃度が 4 ないし 100 ppmであることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (20) F : Hf の重量比が少くとも 0.64 : 1 であるようにふつ化物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (21) さらにりん酸塩化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (22) さらに植物性タンニン化合物を含有する組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (23) タンニン濃度が少くとも 1 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (24) さらに溶解したジルコニウムを含有する組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (25) さらに溶解したチタンを含有する組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (26) 処理済みの金属表面が鉄、亜鉛およびアルミニウムから成る部類から選択せられることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (27) 接触時間が 0.1 秒ないし 10 分であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (28) 接触時間が約 2 秒ないし 1 分であることを特徴とする特許請求の範囲第 27 項に記載の方法。
- (29) 溶液温度が少くとも 70 °F (21°C) であり溶液の沸点以下であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (30) 温度が約 100 および 160 °F 間 (38°C ~ 71°C) であることを特徴とする特許請求の範囲第 29 項に記載の方法。
- (31) 金属表面を特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物と接触せしめ、ついでこの表面にペイントを施すことから成る金属表面の耐食方法。
- (32) 水により希釈して金属表面処理用操作液を調製するための水性濃縮液であつて、ハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられる金属イオン約 0.1 ないし約 2 %、ふつ化物イオン約 0.0355 ないし約 2.1 %、硫酸塩イオン約 0.025 ないし約 5 %、りん酸塩イオン約 0.009 ないし約 1.8 %、ほう素約 0.00295 ないし約 0.59 %、EDTA 約 0.0039 ないし約 0.76 %、タンニン酸として計算したタンニン化合物約 0.0135 ないし約 2.7 % およびアンモニア約 0.125 ないし約 2.5 % を重量基準において含有する水性溶液から成る濃縮液。
- (33) 該金属イオン約 0.15 ないし約 0.25 %、ふつ化物イオン約 0.5 ないし約 0.9 %、硫酸塩イオン約 0.35 ないし約 0.65 %、りん酸塩イオン約 0.15 ないし約 0.23 %、ほう素約 0.04 ないし約 0.08 %、EDTA 約 0.06 ないし約

- 0.1%、該タンニン化合物約0.2ないし約0.5%およびアンモニア約0.2ないし約0.3%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第32項に記載の水性濃縮液。
- (34) 該金属イオン約0.2%、ふつ化物イオン約0.71%、硝酸塩イオン約0.5%、りん酸塩イオン約0.18%、ほう素約0.0588%、EDTA約0.078%、該タンニン化合物約0.57%およびアンモニア約0.25%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第32項に記載の水性濃縮液。
- (35) 該金属イオンがジルコニウムから成ることを特徴とする特許請求の範囲第34項に記載の濃縮液。
- (36) 水で希釈して金属表面処理用の操作液を形成せしめるための水性濃縮液であつて、重量基準で hafnium、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられた金属イオン約0.1ないし約2%、ふつ化物イオン約0.0355ないし約7.1%およびタンニ
- ン酸として計算したタンニン化合物約0.0135ないし約2.7%を含有する水溶液から成る濃縮液。
- (37) さらに硝酸塩イオン約0.025ないし約5%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の濃縮液。
- (38) さらにりん酸塩イオン約0.009ないし約1.8%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の濃縮液。
- (39) さらにほう素約0.00295ないし約0.5%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の濃縮液。
- (40) さらに金属イオン封鎖剤を約0.0039ないし約0.78%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の濃縮液。
- (41) 該金属イオン封鎖剤がEDTAであることを特徴とする特許請求の範囲第40項に記載の濃縮液。
- (42) さらにアンモニウム約0.125ないし約2.5%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の濃縮液。
- 範囲第36項に記載の濃縮液。
- (43) pH5以下であり、ジルコニウム、ふつ化物および植物性タンニンを少くともそれぞれ1ppmの量において、かつ金属表面と接触せしめた際に金属表面に耐食性を付与せしめるに十分な量において溶解している酸性の水性でクロムを含まない組成物。
- (44) 該ジルコニウムが約4ないし約100ppmの量において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (45) 該ふつ化物がF:Zr重量比において少くとも125:1の比率において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (46) 該タンニンがタンニン酸としての重量基準で少くとも25ppmの量において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (47) 該タンニンがタンニン酸としての重量基準で約500ppm以下の量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (48) 追加的に、りん酸塩イオンが約10ないし約200ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (49) 該りん酸塩イオンが約25ないし約75ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (50) 該りん酸塩イオンが約45ないし約55ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (51) ジルコニウム約50ppm、全ふつ化物約180ppm、タンニン酸としての重量基準約75ppmのタンニン、りん酸塩イオン約50ppmを含有し、該組成物のpHが約3ないし約4.5であることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (52) 追加的に硝酸塩イオンを含有することを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。

- (53) 追加的にチタン化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 43 項に記載の組成物。
- (54) 追加的にリチウム化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 43 項に記載の組成物。
- (55) 追加的にほう素化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 43 項に記載の組成物。
- (56) 該ほう素化合物がふつ化ほう酸から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 55 項に記載の組成物。
- (57) カルシウム、マグネシウムおよび鉄から成り、硬水塩類の少くとも一部を溶化するのに十分な量の金属イオン封鎖剤を追加的に含有することを特徴とする特許請求の範囲第 43 項に記載の組成物。
- (58) 該金属イオン封鎖剤が EDTA から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 57 項に記載の組成物。

環境上好ましくない化合物の排出水準を低減せしめるための規制により、従来金属処理産業において用いられていたクロムおよびりん酸塩含有処理化合物に代えて、クロム化合物を含まない他の代替物が要望せられてきた。たとえば、米国特許第 4,017,334 号においては活性な皮膜形成性成分としてりん酸塩、ふつ化物、チタンおよびタンニンを含有するアルミニウム皮膜に対する水性処理組成物が開示せられている。米国特許第 4,054,466 号においては金属処理用の水性のタンニン含有組成物が開示せられている。米国特許第 3,682,713 号および第 3,964,936 号においてはジルコニウムおよびふつ化物を含むアルミニウム処理組成物が開示せられている。

アルミニウム表面、特に引き抜き強化せられたアルミニウム製飲料容器の表面処理に際しては、該容器の表面に実質的に無色でその皮膜と密着する食品または飲料物の風味を阻害しないような防食性保護皮膜を施すことが重要である。この皮膜は密着性であり、かつ引き続いて適用

- (59) 追加的に約 10 ないし約 200 ppm のりん酸塩イオンおよび一定の遊離ふつ化物濃度を供給しうるふつ化物イオンを含有することを特徴とする特許請求の範囲第 43 項に記載の組成物。

- (60) 金属表面を特許請求の範囲第 43 項、第 44 項、第 45 項、第 46 項、第 47 項、第 48 項、第 49 項、第 50 項、第 51 項、第 52 項、第 53 項、第 54 項、第 55 項、第 56 項、第 57 項、第 58 項または第 59 項において記載した水性で酸性の組成物と所望の皮膜を生成せしめるに十分な温度および時間にわたって接触せしめる工程から成る耐食皮膜生成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

この発明は鉄、亜鉛またはアルミニウムのよりの金属表面の物性を改良するためのものである。特に金属表面に有機性または油性皮膜を生成し易いような密着性の耐食皮膜を生ぜしめるための改良せられた金属表面処理組成物ならびにその方法に関する。

するペイント、ワニス、ラッカー等の皮膜を受け入れ易いものであることがまた重要である。通常、アルミ容器を処理した後に鋼の外表面を装飾し、ついで外側面はワニスで仕上げされるが、容器の底部外面は何等の有機質仕上げも施されない。したがって、容器底部外側面がもつ唯一の保護層は化学酸膜である。

皮膜に対して要求せられる諸性質は被覆せられる物品の最終用途に応じて各種各様である。特に次のようなものである。

1. 金属表面に対する皮膜の密着性。
2. 皮膜表面に対する引き続く上塗り（ペイント、ワニス、ラッカー等）の密着性。
3. 上塗り以前の塗膜面の耐食性。
4. 上塗り層の耐食性。
5. 皮膜の有色または無色性。
6. 該皮膜または上塗りと接触する食品または飲料に及ぼす風味特性。
7. 皮膜の光輝。
8. 皮膜均一性。

9. 最少限の許容特性が得られるための皮膜厚さ。
10. 被覆済み金属物品の成型性。
11. 金属表面外観のエツチングまたはその他のゆがみ。

被覆特性以外に被覆液および希釈した処理液組成物の安定性、浴操作のし易さおよびエネルギー消費量もまたプロセス運転上の関心事である。

容器は、たとえばビールのような飲料で充填しシールした後密封後、バクテリア除去のために殺菌するのが普通である。通常、この殺菌操作は充填済みの密封容器を約150ないし約160° (66~71℃) に加熱した熱水中に約30分間浸すことによつて達成される。この殺菌操作は容器のワニス仕上げ外表面にはなんらの影響も及ぼさないが、ワニス仕上げを施さない容器の底部内面に対して多くの場合著しい変色作用を及ぼし甚だ好ましくない。

通常品質検査上化学処理済み容器の試料をス

る有機質仕上げに対して受容性であるような実質的に無色で密着性の防食性保護皮膜をアルミニウム表面上に生成せしめ、かつその組成および方法は比較的短時間に所望する皮膜厚を形成し、これにより金属処理の処理量ならびに効率の増加を達成せしめるものである。

この発明の利益と進歩性は、その必須成分としてハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられた溶解金属イオン、ふつ化物イオンおよび好ましくは溶解性の植物性タンニン化合物を、アルミニウム表面上に耐食性で密着性の皮膜を形成せしめるに十分な量において含有する水性で酸性の処理組成物を調製することによつて達成せられる。ハフニウムおよびまたはジルコニウムイオンは少なくとも約1 ppmないし5000 ppmまたはそれ以上；ふつ化物イオンは少なくとも約1 ppmないし約6000 ppmまたはそれ以上；および植物性タンニン成分は約1 ppm好ましくは少なくとも約25 ppmないし該水性の酸性溶液中におけるタ

ボツト的に高圧試験にかけて化学皮膜の適性を確認するのが普通である。通常この試験は一本の化学処理済み容器をマッフル炉中で1000° (538℃)、5分間放置する。皮膜が満足である場合には暗い金色の生成によりこれを肉眼で確認できる。従来公知の皮膜はマッフル炉試験の多くの場合において、正確な品質検査を可能ならしめるほどの表面上的変色が生じない場合が多い。

かかる容器の化学処理に際しては生成した化学皮膜が実質的に無色であつて引き続いて適用せられる熱態皮膜およびワニス仕上げの価値を損じないことが望ましい。従来公知の方法による被覆方法の大部分は、被覆溶液中での容器処理がラインの停止その他により特に長引くような場合に、好ましくない淡い黄色が皮膜上に生成する。

この発明による水性の酸性被覆組成物およびその方法は従来公知の組成物および方法にともなう多くの欠点無く、引き続いて施工せられ

ンニン化合物の溶解度相当量以下の範囲量において含有される。

この発明による処理溶液の pH は酸性側に維持せられなければならない。pH 5 以下、好ましくは少なくとも pH 2 において最良の結果が得られる。水性の酸性溶液中における金属イオンがハフニウムまたは主にハフニウムから成る場合には pH 3.5 以下が好ましい。浴中の金属イオンがジルコニウムまたは主にジルコニウムから成る場合の pH は約3ないし約4.5 が好ましい。

この発明の好ましい実施態様によれば、モノアンモニウムホスフェートの形態でホスフェートイオンを該水性の酸性処理液中に導入して、高い希液中での長時間のアルミニウム表面処理に際しての化学皮膜の変色または黄化現象を効果的に抑制するものである。

追加的金属イオンとしてチタン、リチウムまたはこれらの混合物もまた浴中に添加しうる。しかしながら、かかる任意の金属イオンの存在はこの発明の利益を達成せしめるための必要条

件ではない。

この発明による方法の提案によれば、清浄なアルミニウム表面を、上記の水溶性酸性被覆組成物と約室温（70°F, 21°C）ないし浴の沸点以下、好ましくは約100°F（38°C）ないし約160°F（71°C）の温度範囲において約0.1秒ないし約10秒以下、好ましくは約2秒ないし約1分の時間帯にわたって接触せしめることにより被覆する。皮膜の形成は浴濃度、浴温および接触時間の関数であり、従つて浴温およびまたは浴濃度が増加する場合には所望の皮膜を得るための接触時間がそれに応じて短縮できる。

この発明のその他の利益と進歩性は実施例にともなつて述べた好ましい実施態様の記載により明瞭になる。

この発明において提案せられる組成によれば、水性の酸性被覆組成物は必須成分として、ハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられた金属イオンの一定有効量、ふつ化物イオンおよび浴可溶性のタン

ニ化合物を含有する。ジルコニウムイオンは水性酸性媒体中に可溶性であり、被覆溶液に対する成分として支障を及ぼさないような形態のジルコニウム化合物により浴中に導入する。たとえば、好ましい浴可溶性ジルコニウム化合物としてはふつ化ジルコニウム、アンモニウムおよびアルカリ金属ふつ化ジルコネート、ふつ化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムその他である。たとえば、カリウムふつ化ジルコネート（ $ZrK_2F_6$ ）のようなアルカリ金属ふつ化ジルコネートの使用は浴中にジルコニウムおよびふつ化物イオンを同時に導入しうるので好ましい。ジルコニウムイオンの濃度は約1 ppmの低濃度ないし5000 ppmおよびそれ以上の広範囲に及ぶが約4 ppmないし約100 ppmの範囲が好ましい。特に好ましいジルコニウムの濃度は約50 ppmである。

この発明に用いるハフニウム源は水性酸性媒体に可溶であつてこの被覆液に対して支障を及ぼさない、いかなるハフニウム化合物でも良い。

かかるハフニウム化合物の諸例は Handbook of Chemistry and Physics, 55版, CRC Press Inc., Cleveland, Ohio (1974)

中に記載せられている。好ましいハフニウム源はハフニウムオキサイドならびにハフニウムの塩類もしくはハフニウムの塩類またはハフニル硝酸塩、ハフニルふつ化物もしくはハフニル塩化物である。かかるハフニウム化合物は少くとも1 ppmのハフニウム含有量を与えるように添加されなければならない。好ましくは、4および100 ppm 範囲の濃度のハフニウムを与えるように添加する。

この処理溶液はハフニウムイオンまたはジルコニウムイオンのそれぞれ単一およびこれらの混合物を含有しう。金属イオンの混合物を用いる場合には、混合物の全濃度が前記の範囲以内になければならない。この発明の好ましい実施態様においては、処理溶液はジルコニウムイオンまたは主にジルコニウムイオンを含有する。

ふつ化物イオンは、ふつ化水素酸またはこの

アルカリ金属もしくはアンモニウムの単一もしくは重ふつ化物塩のような単一ふつ化合物の形態またはほう素、けい素、チタン、ジルコニウムおよびその他の元素を伴つた複合ふつ化合物もしくはその塩のような複合ふつ化合物の形態で組成物中に添加される。ふつ化物濃度は約1 ppmないし6000 ppmまたはそれ以上、好ましくは約4ないし約100 ppmの範囲である。特に好ましくは約60 ppmである。最適ふつ化物イオン濃度は共存するハフニウムおよびまたはジルコニウムイオンの含有量との関係において調節するのが好ましい。金属イオンがジルコニウムである場合には、ふつ化物：ジルコニウムの重量比は少くとも約1.25：1であることが好ましい。金属イオンがハフニウムである場合には、F：Hfの重量比は少くとも0.64：1であることが好ましい。ふつ化物イオン濃度の最高限度はアルミニウム表面上に好ましくないエッチングが生起する濃度以下に制御せられる。このふつ化物濃度の上限は被処理アルミニウム

表面の性質、容量および処理時間の関数である。

この発明による好ましい態様においては、該浴はハフニウムおよび／またはジルコニウムイオンおよびふつ化物イオン以外に溶解性の植物性タンニン化合物を含有する。現時点ではタンニン剤の化学については完全に説明されていない。このタンニン剤は植物界に広く分布している水溶性の複雑な有機化合物の大部分から成っている。これらのタンニン剤に共通する性質は、いずれもが溶液中からゼラチンを沈降させかつ皮革中のコラーゲンおよびその他の蛋白と結合して革を形成させることである。すべてのタンニン抽出物は多価フェノール性物質の混合物を含有し、通常これらと共にある種の糖類を含有する。これらの糖類がタンニンの必須組成部分をなすものかどうかはこれ迄のところ明らかではない。タンニン類に関しては、Encyclopedia of Chemical Technology, 第2版, Kirk - Othmer; XI (1967) 303-341頁 および The Chemistry and Technology

of Leather, Reinhold Publishing Corporation, New York, 98-220頁 (1956) 中に詳細に記載されている。

一般にタンニン類は分子量約400ないし約3000の多価フェノール物質から成ることが特徴である。これらのタンニン類は希硫酸による加水分解生成物が可溶性であるか否かにより“加水分解型”または“縮合型”に区分けされる。通常抽出物は混合物であり加水分解型および縮合型の双方を含んでいる。タンニン抽出物においては全く類似のものはあり得ない。タンニン抽出物の主原料はアカシア、マングローブ、オーク、ユーカリ、樺、松、栗殻および櫟の樹皮；ケブラチオ、テスナツツ、オークおよびウルンデイ、カツチおよびターキツンの樹幹；ミロバランズ (myrobalans)、グエロウニア、ジビジビ、テエラ (tera)、およびアルガロワバの果殻；シヌーマツクおよびゲンビアーのような葉類およびカネイグリおよびベルメーのような根類である。

“植物性タンニン”なる用語は前記の有機タンニン類を、クロム、ジルコニウムおよびその他を包含する鉱物性タンニン物質から区別するために用いられる。植物性タンニンの中でも加水分解型、縮合型およびこれらの混合物のいずれもが当該発明において好ましく用いられる。

植物性タンニンを用いる場合には、好ましくは少なくとも1 ppm、さらに好ましくは少なくとも25 ppmないし浴中への化合物の溶解度以下であつて上限濃度として約500 ppm以下の濃度で用いられる。特に好ましいタンニン化合物の濃度は約70 ppmである。

当該発明による処理溶液の pH は酸性側になるように調節しなければならない。最良の結果は pH 5 以下、好ましくは少なくとも pH 2 において達成される。金属イオンがハフニウムまたは主としてハフニウムである場合の pH は少なくとも2であり、3.5 以下が好ましい。処理溶液中の金属イオンがジルコニウムまたは主としてジルコニウムである場合の pH は少なくとも3

ないし4.5 が好ましい。ハフニウムおよび／またはジルコニウムおよびふつ化物成分を供給するために用いた原材料化合物いかなるものであっても、該 pH はそれ以上の pH 調節を必要としないような適正範囲内の pH におさまらう。一方で pH の調節を要する場合には、通常 pH 調節用に使用されるような無機または有機化合物のいずれもが用いられる。これらの中で代表的な物はふつ化水素酸、硫酸、硝酸およびりん酸のような鉱酸類ならびにアルカリ金属およびアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、酸性炭酸塩、酸化物およびシリケートなどである。

当該発明による浴によつて得られる皮革の一、二の特性を改善するために、その他の補助材料を組成物中に含有せしめることがある。これらの補助材料としては硫酸塩化合物、りん酸塩化合物、くえん酸塩化合物およびチタン、リチウムを含む化合物または樹脂状物質である。これらの補助材料の使用量はごく僅かである。

上記の補助材料の中では、りん酸塩イオンが

任意にかつ好んで用いられその濃度は約10ないし約200ppm、好ましくは約25ないし約75ppmであり、最も好ましくは約45ないし約55ppmである。浴中にりん酸塩イオンを存在させると長い処理時間の際に起る化学皮膜の着色または黄化現象を防止でき、かつマツフル炉試験で処理する際のアルミニウム膜上に発生する着色の深さおよび強さを改良できることが分つた。しかしながら、浴中にりん酸塩イオンが存在すると殺菌工程中において、ワニス仕上げをしていない容器底部表面に着色をひき起こすことが分っており、従つてかかる着色が望ましくない場合には浴中に遊離のふつ化物イオンを共存させてかかる着色を防ぐことが必要である。りん酸塩濃度約10ppm以下ではラインが休止した場合のような時間的過剰処理に起因する着色の防止効果が減少し、かつマツフル炉試験中における色相変化が減少するので通常好ましくない。一方で、約200ppm以上のりん酸塩イオン濃度は不動態効果ならびに被覆作用が減少す

るので好ましくない。さらに、かかる高濃度のりん酸塩濃度は殺菌工程中での処理表面の着色を避けるために遊離のふつ化物含有量を増加せしめなければならない。りん酸塩イオン濃度は約25ないし約75ppmの好ましい範囲以内にある場合に最速の結果が得られると同時に、商業生産における浴の制御が容易になる。前記したように、浴中のふつ化物濃度は浴に含まれるハフニウムおよび／またはジルコニウムイオンの濃度との関連で、金属イオンの各1モルに対し化学量論的に少なくとも6モルのふつ化物を与えるように制御される。殺菌工程中での着色防止のために浴中へ追加するふつ化物の添加はりん酸塩濃度の関数としての遊離ふつ化物含量を与えるように制御する。浴中の遊離ふつ化物濃度は、通常特殊なふつ化物イオン電極を用いて浴成分の特定組成および濃度ならびにpHに応じて変動するミリボルト(mv)の判読により測定する。実質的に一定のpHを有するいずれの特殊浴に対しても、mvの測定値と、浴操作

を内得にし、かつ殺菌処理間における着色を防止するための遊離ふつ化物含有量との相関関係は容易に作成できる。かかるmvの判読は浴の実用的制御を単純化するのに役立つ。たとえば、pH約3.7を有するりん酸塩イオン含有の好適な浴は、 $H_2SO_4$  (100%) 4907ppm、NaFとして添加せられた $F^-$  40ppmおよび $NH_4HF_2$ として添加せられた556ppmの $F^-$ を含有する標準溶液を9mvとして検量した場合のmvの読みが約-30mvであるような濃度で遊離のふつ化物を供給することにより得られる。遊離のふつ化物濃度に対応する適切なmvの読みは好適な結果を達成するための簡単な実験によつていずれの浴に対しても容易に確立できる。

遊離ふつ化物は被覆反応中にアルミニウムイオンと錯化物を形成して消耗するので、これを補強するために遊離ふつ化物源を供給する場合にふつ化ほう素酸を浴中に添加することが好ましい。

この説明による最も好ましい浴組成物は約

50ppm濃度のハフニウムおよび／またはジルコニウムイオン、約180ppmの金ふつ化物イオン、タンニン酸としての重量当量基準約70ppmのタンニンおよび約50ppm濃度のりん酸塩イオンを含有する。

この発明による組成物は主としてアルミニウム、亜鉛または鉄から成る表面を処理するのに用いられる。吹き付け塗り、ローラー塗り、浸し塗りまたはフランドイングなど、処理溶液と金属表面を接触せしめるための公知のいずれの方法も採用できる。

処理溶液との接触時間および接触温度は相互依存性である。通常、高器ほど接触時間は短くてよい。さらに、接触時間は適用手段に応じていくぶん変わる。典型的な接触時間は1秒ないし10分、好ましくは2秒および1分の間である。たとえば、飲料用アルミニウム容器の処理に際しては、生産設備および生産条件は通常約10秒ないし約30秒、通常20秒の接触時間にセフトされている。たとえば、押し出し品



のようなアルミニウム物品の処理に際しては、より長時間接触せしめるのが好ましく、その結果処理溶液の温度および／または濃度はそれだけ減少できる。

被処理表面へ施す処理溶液は室温（70°F、21℃）ないし溶液の沸点以下、好ましくは約100°F（37℃）ないし約180°F（71℃）の温度範囲である。アルミニウム容器の処理にあつては、温度範囲約100°F（37℃）ないし約120°F（49℃）が典型的である。

#### 露出耐食試験

処理済みの無塗装アルミニウム表面の変色抵抗性を評価するために、いわゆる“露出耐食試験”を行ない殺菌処理間におけるアルミニウム容器の無塗装底部外面の暴露をシミュレートする。このために、殺菌工程で用いる典型的な水組成物をまねて食塩82.4 ppm、重炭酸ソーダー220 ppm、水調剤2180 ppmを含み残量を脱イオン水で1ℓにした水溶液を調製した。使用した水調剤はデュボイス社（DuBois Chemicals

Inc.）から指定銘柄DuBois 915として提供されている特許製品であり、5.8 % Na<sub>2</sub>Oの全アルカリ性を示し、分析によればナトリウム碳酸塩、炭酸塩、トリエタノールアミンおよびドデシルフェニルポリエチレングリコールを含有している。T R - 4テスト溶液と呼称する前記の試験溶液を用いる試験方法は、処理済みの無塗装容器をこの溶液で一定時間、すなわち30分間、一定温度すなわち150°F±5°F（65.6℃±2.8℃）に維持しながら処理することから成る。ついで、該物品を取り出して水洗し、乾燥して肉眼で変色を観察する。試験物品は評点1（さびまたは変色なし）ないし評点10（暗い金色ないし灰黒変色または著しく不均一な表面まだら）迄の序列をつける。評点1ないし評点4はアルミニウム容器産業において商業的に許容せられる合格評価であり、評点5ないし評点10は不合格である。

#### 洗剤浸せきペイント付着性試験

この試験は有機質仕上げと被覆処理済み素材

との間の密着性の評価である。仕上げ表面を標準の1ℓ洗剤溶液中に浸漬状態で15分間または30分間浸せきし、水道水ですすぎ、蒸籠目状の切り込みをつけ（目の数約64個／平方インチ）次いで乾燥する。スコツチ透明テープ（#610）を蒸籠目部分に貼つて引きはがし、テープにより除去またははく離されたペイントの量を観察する。結果を“優”（100%付着）、“良”（95+%付着）または“不良”（95%付着以下）として表示する。

#### 水浸せきペイント付着性試験

この試験はペイント塗装表面を洗剤溶液のかわりに水道水中に180°F（82℃）において10分間浸せきすること以外は上記の方法と同様に行う。

この発明の改良せられた組成物ならびに方法を説明するために、つきに代表的な実施例を示す。これらの実施例は単に説明の目的のためのものであり、ここに記載しかつ付随する特許請求の範囲に記載されたようなこの発明の範囲をな

んら限定するものでないことは明らかであろう。次の実施例に記載したこの被覆溶液を用いる処理工程は、界面活性剤を含んだ洗剤クリーニング溶液によりアルミニウム製飲料用容器を前洗浄し、次いで温水ですすぎ工程から成る。洗浄した容器は次いで処理溶液により120°F（49℃）において20秒間処理される。次いで被覆処理後の容器は冷水で15秒間すすぎ、さらに脱イオン水で5秒間すすいだ後に空気循環炉中で380°F（193℃）において5分間乾燥する。

#### 実施例1

次の各組成物を調製した：

成 分	濃 度, ppm
H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	168
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	143
H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	46
タンニン酸 <sup>(1)</sup>	30
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	411
HNO <sub>3</sub>	588
pH	2.5

## (1) Harshaw Chemical 社製

上記の溶試料を分割して、硝酸ハフニウムを種々の濃度で添加した。次いで清浄なアルミニウム容器を前記の処理手順に従って処理した。容器の外側壁を容器底部から切り離し、次いでインモント社 (Immont Corporation) 製の水性白色コートを、ひきおろし棒 #10 により塗工し、次いで 400°F (204°C) で 3 分間、さらに 360°F (182°C) で 6 分間炉中で硬化した。

露出耐食試験およびペイント密着性試験の結果を第1表に示す。

第 1 表		
ハフニウム濃度	露出耐食試験 165°F (73.9°C) における 2 時間	水浸せきペイント 密着性試験
ppm	評点	はく離 %
0	10	0
4	4	0
8	2	0
12	2	0
16	2	0
24	2	0
32	2	0

この実施例は僅かのハフニウム濃度により露出耐食抵抗性が著しく改善せられることを示している。ペイントの密着性に関してはなんらの悪影響も観察されなかつた。

## 実施例 2

次の組成の溶液を調製した：

成 分	濃 度, ppm
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15
HF	17
タンニン酸	169
HNO <sub>3</sub>	299
pH	2.5

次いでアルミニウム罐を実施例 1 と同様に処理して、その表面上にハフニウム含有皮膜を形成させ実施例 1 のように塗工した。165°F (73.9°C) における 2 時間の露出耐食試験ではなんらの腐蝕の発生もなかつた (評点 "1")。洗剤浸せきペイント密着試験 (15 分) の結果では、はく離がみられなかつた。

溶媒蒸発させた清浄な冷間圧延鋼鉄製試験片を同じ操作により、同じ溶液で吹き付け塗工を行つたが明るい金色の密着性皮膜が得られ、もとのパネルに比べて優れた性能を示した。

## 実施例 3

次の成分を含有する処理組成物を調製した：

成 分	濃 度, ppm
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	208
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	61
ハフニウム硝酸塩と してのハフニウム	43
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	434
HNO <sub>3</sub>	500
pH	2.9

アルミニウム罐を実施例 1 と同様に処理してその表面にハフニウム含有皮膜を形成させた。外壁はゴムロールを用いてコート レッド インキ (Coke Red Ink, Acme Ink) を用いて上塗りした。次いで上塗りワニス (Clement Coverall P-550-G) をひきおろし棒 #5 を用いて塗工した。次いで皮膜を炉中で 385°F (196°C) で 5 分間、さらに 410°F (210°C) において 3 分間硬化させた。内壁面は食品衛生性ラッカー (Mobil 8-6839-009) をひき

あるし棒 #20 を用いて上塗りし、410°F において3分間炉中で硬化した。155°F (68°C) での1分間の露出耐食試験によれば上塗りなしの鋼底部にはさびの発生は見られなかった(評点 \* 1 \*)。ハフニウムを除外したものは同じ試験条件下でアルミニウム表面が金色に変色した(評点 \* 7 \*)。洗剤浸せきペイント耐腐性試験(30分)では優れた付着性を示した。

#### 実施例 4

$K_2ZrF_6$  0.28 gm, 70% 硝酸 3.4 ml, 10% 重炭酸アンモニウム溶液 2.6 ml を水に加えて 6 ml にするとにより試験溶液 1 として表示した標準比較溶液を調製した。6 ml 当りそれぞれ 0.25 gm, 0.5 gm および 0.75 gm のタンニン酸を添加した同様の溶液をも調製し、それぞれ試験溶液 2 ~ 4 とした。試験溶液 1 ~ 4 はジルコニウムイオン 15 ppm, ふつ化物イオン 18.7 ppm, 硝酸塩イオン 555 ppm 相当量を含み pH 約 2.5 であった。試験溶液 2 はタンニン酸 42 ppm 相当量、試験溶液 3 はタンニン酸 84 ppm 相当量、

のタンニン酸を含む試験溶液 2 ~ 4 はなんらの変色をも示さないかまたはほとんど変色が無く商業的に受け入れられる皮膜を形成していることが分つた。

#### 実施例 5

ジルコニウムイオン 12.75 ppm, ふつ化物イオン 12.36 ppm, タンニン酸 6.75 ppm, 硝酸塩イオン 12.45 ppm, ほう素イオン 14.7 ppm および商標名ベルセン (Versene) として市販されているエチレンジアミン四酢酸から成るキレート剤 2.05 ppm を含み、#5 として表示した 6 ml の試験溶液を調製した。同じ組成の同一溶液に対して、6 ml 当り 0.36 g の  $NH_4H_2PO_4$  を添加して約 50 ppm のりん酸塩イオン濃度を与えるようにし、これを試験溶液 6 と表示した。試験溶液 5 および 6 のいずれもが pH 3.78 であった。

前記の方法に従って清浄にしたアルミニウム鋼を 120°F (49°C) において 20 秒間、試験溶液 5 および 6 により処理し、次いでこれらを乾燥した。処理済みの容器表面を肉眼で観察して

含有し試験溶液 4 はタンニン酸 126 ppm 相当量を含んでいた。

試験溶液 1 ~ 4 のそれぞれを前記の試験方法に従ったアルミニウム容器の処理に用い、次いで処理済み容器を TR-4 水溶液を用いて 165°F (73.9°C) においてそれぞれ 1 時間および 2 時間殺菌試験を行った。試験結果を第 2 表に示す。

第 2 表

TR-4 の殺菌試験結果

試験溶液	タンニン酸 ppm	TR-4 試験評点	
		165°F (73.9°C) にける 1時間	165°F (73.9°C) にける 2時間
1	0	10	10
2	42	1	2
3	84	1	1
4	126	1	1

第 1 表に示した結果からタンニン酸を含まない標準比較試験溶液 1 は殺菌試験中に薄い金色に変色し評点 10 であった。一方で、種々の濃

アルミニウム表面上の色素を細かく観察し、ついで 1000°F (538°C) において 5 分間マツフル炉試験にかけた。

試験溶液 5 により処理せられた容器は塗膜が強く値が青味を帯びた黄色を呈していたが、マツフル炉から引き上げると濃青黄色を示した。一方で、試験溶液 6 で処理した容器は生成塗膜の変色が色別できず、かつマツフル炉から引き上げると深い金色を呈した。この試験結果は当該発明の好ましい実施態様にしたがつてりん酸塩イオンの一定量を添加することにより、処理時間が長びいても塗膜の変色がなく、同時にマツフル炉試験にかけた際の生成皮膜に関してまた、品質管理上色剤しうるような変色を防止することができるという利点を示している。溶液 5 および 6 を用いた 20 秒の処理時間は処理過剰と考えられ、かかる濃度および操作温度では 10 秒程度で好ましい皮膜が得られる。

#### 実施例 6

タンニン酸 41.6 ppm, りん酸塩イオン 10.05

ppm、硫酸塩イオン 549ppm を含む水性の酸性試験溶液を調製し、50.5ppm のハフニウムイオン濃度およびそのすべてがハフニウム成分と錯化物を形成している 32.3 ppm 濃度の全ふつ化物を与えるような量でハフニウム錯化物を添加し、これを試験溶液 7 とした。試験溶液 7 を分割し、分割部分に対して一定量のふつ化水素酸を加え、遊離のふつ化物濃度が次表に示すように 3.7 ないし 5 ppm になるような試験溶液 7.1 から 7.5 を調製した。

試験溶液 №	遊離ふつ化物, ppm
7.1	37.0
7.2	27.4
7.3	20.0
7.4	12.1
7.5	5.0

上記の試験溶液のそれぞれを、さらに分割し、それぞれの pH を特定量の重炭酸アンモニウムを加えて 5 種類の pH 水準の試験溶、すなわち

第 3 表  
T.R.-4 殺菌試験結果

試験溶液 №	pH レベル				
溶液	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0
溶液 7.1					
平均評点	5.5	7	7	3	2
m v	+2.0	-9	-17	-27	-36
溶液 7.2					
平均評点	2.5	5	6.5	1.5	1
m v	+3.5	-2	-16	-24	-33
溶液 7.3					
平均評点	9	9	9.5	4	8
m v	+3.2	+5	-12	-21	-30
溶液 7.4					
平均評点	8.5	3.5	3	1	5
m v	+3.1	+2	-13	-20	-27
溶液 7.5					
平均評点	1.0	2.5	1.0	2.5	1.0
m v	+3.4	+1.1	-8	-17	-26

溶 2.1、2.5、3.0 および 4.0 を調製した。それぞれの pH を有するそれぞれの試験溶液は吹き付け塗りにより 100°F (38°C) において 20 秒間アルミニウム容器の底部を処理するのに用いた。次いで、各容器底部を T.R.-4 殺菌試験により 165°F (73.9°C) において 30 分間処理し、次いで該容器底部の着色を肉眼で観察した。これによる T.R.-4 試験結果を第 3 表に示したが、ここでは二つの別個の試料による遊離の平均評点およびそれぞれの試験溶液の遊離ふつ化物濃度の指標であるふつ化物イオン電極による mv (ミリボルト) 読みを各操作溶について表示した。

第 3 表の結果によれば pH 3.5 の下部に示したすべてのデータは商業的に許容できる範囲である評点 1 から 4 の範囲以内であつた。pH 4.0 においては試験溶液 7.1 および 7.2 だけが満足な結果を与えた。pH 2.5 および 3.0 においては試験溶液 7.4 のみが好結果であつた。pH 2.1 においてはいつれの試験溶液もこの組成および試験条件下では満足な結果が得られなかつた。

#### 実施例 7

ハフニウムイオンに相当するジルコニウムイオンの当量をj用いて 25.8 ppm のジルコニウムイオン濃度を与えた以外は実施例 6 の試験溶液 7 と同じ成分を含有する試験溶液 8 に対して、実施例 6 に記載したと同様の試験方法を適用した。その他の要因に関して試験溶液 8 は試験溶液 7 と全く同一であつた。試験溶液 8 はさらに遊離のふつ化物濃度の差により次表のように 5 区分した。

試験溶液 No.	遊離ふつ化物, ppm
8.1	37.0
8.2	27.4
8.3	20.0
8.4	12.1
8.5	5.0

同様にそれぞれの試験溶液は重炭酸アンモニウムを用いて5種類の pH を有する試料を調整し、実施例6に述べたと全く同様な条件でアルミニウム容器上に吹き付け塗布した。塗工した容器の底部は実施例6のようにTR-4殺菌試験にかけ、その結果を第4表に示した。

第4表					
TR-4 殺菌試験結果					
試験溶液 No.	pH レベル				
	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0
溶液 8.1					
平均評点	7	7	6	1	2
m v	+20	-6	-22	-30	-35
溶液 8.2					
平均評点	5	6	8.5	15	3
m v	+25	-3	-14	-20	-31
溶液 8.3					
平均評点	5	9	10	1	6
m v	+28	+1	-13	-23	-31
溶液 8.4					
平均評点	6.5	8	9	1.5	8
m v	+35	+5	-7	-18	-29
溶液 8.5					
平均評点	8	10	10	4	10
m v	+38	+7	-5	-16	-25

第4表に示されるように、操作試験溶液8.1から8.5のすべてが pH レベル 3.5 においては TR-4 試験に合格した。操作試験溶液 8.1 および 8.2 では pH レベル 4.0 においてのみ満足な結果が得られた。pH レベル 2.1、2.5 および 3.0 においては、すべての操作試験溶液が TR-4 試験に不合格であった。

第3表および第4表に示した試験結果は種々の pH において溶液中に含有せられる約 100 ppm 濃度の一定りん酸塩イオンに対する遊離ふつ化物濃度の影響を表わしており、かつそれが TR-4 殺菌試験間の変色に及ぼす結果を示している。操作試験液を調成する特定成分や処理温度および処理時間が変動するとそれに対応して得られる結果も変動する。また同時に、遊離ふつ化物濃度の尺度としてのそれぞれの試験液のミリオルトの読みは、ある特定液に対して常に満足な結果が得られるような好ましい制御範囲を示している。

#### 実施例 8

この発明の実施態様に従つて、りん酸塩イオンを含まず硝酸塩イオン 0.125 g/l、ほう素 0.015 g/l、金属イオン封鎖剤ベルセン (Versene) 0.02 g/l、アンモニウムイオン 0.04 g/l、タンニン酸 0.068 g/l およびふつ化ジルコニウムカリウム塩の十分量およびふつ化水素酸を含む、ジルコニウムイオン濃度 0.015 g/l、カリウムイオン 0.01 g/l およびふつ化物イオン 0.124 g/l を与えるような標準比較溶液を調製した。この比較試験溶液 9 の pH を重炭酸アンモニウムにより 3.7 ないし 3.8、平均 3.75 に調整した。この比較試験溶液 9 を 100 ml (38°C) において 20 秒間アルミニウム容器上に吹き付け塗布し、次いで 155 ml (68°C) において 30 分間、TR-4 殺菌試験にかけて露出耐食性および変色性を評価した。この TR-4 試験結果では評点 1 の無色の皮膜が得られた。しかしながら、比較試験溶液 9 は処理時間が過剰であるとアルミニウム容器上に淡黄色

を形成しやすく、同時にマツフル伊試験においても深く明瞭な色彩を容器上に生成せしめない。前記したように、りん酸塩イオンの一定量の添加により処理時間が過剰であつても皮膜の着色を阻止し、かつ同時にマツフル伊試験においても深くかつ明瞭な金色を示すようになる。しかしながら同時に、かかるりん酸塩イオンの添加は多くの場合において着色を来してTR-4殺菌試験結果の評価を減損する。

比較溶液9に対する異つた2種のりん酸イオン濃度の効果ならびに溶への追加的ジルコニウムおよび/またはふつ化物イオンの添加効果を評価するために試験溶液9ないし95を調製した。試験溶液9は試験溶液9と全く同様であるが、さらに25 ppmおよび100 ppmの追加的りん酸塩イオンを含有している。試験溶液92は試験溶液91と同一であるがさらにふつ化ジルコニウムカリウム0.12 g/Lを含有している。試験溶液93は91と同一であるがさらに試験溶液92と同じ濃度のジルコニウムイオ

ンを与えるために硝酸ジルコニウム五水和物0.18 g/Lを含有している。試験溶液94は試験溶液93と同一であるが、さらに試験溶液92中に加えられた追加のふつ化物イオンに等しい量の追加的な遊離ふつ化物濃度を与えるようなふつ化水素酸0.05 g/Lを含んでいる。試験溶液95は試験溶液91と同一であるがさらに試験溶液94中に加えられたものに相当する100多ふつ化水素酸0.05 g/Lを含む。

試験溶液91ないし95のそれぞれを、100°F(37.8°C)における20分間の吹き付け塗りによるアルミニウム容器の底部処理に用いた。次いで処理後の容器底部を、比較試験溶液9で処理した容器底部に対して適用した試験操作と全く同様に155°F(68.3°C)において30分間TR-4殺菌試験にかけた。TR-4試験結果ならびに遊離ふつ化物イオン濃度の尺度としてのミリボルト読みを第5表に示した。

第 5 表  
TR-4 殺菌試験結果

試験溶液 No.	りん酸塩イオン濃度, ppm	
	25 ppm	100 ppm
溶液 9		
平均評点	1	
m v	-8	
溶液 91		
平均評点	8.5	8
m v	-7	-11
溶液 92		
平均評点	3	6.5
m v	-16	-25
溶液 93		
平均評点	10	10
m v	+14	+14
溶液 94		
平均評点	3.5	5.5
m v	+1	-9
溶液 95		
平均評点	2	4.5
m v	+40	-35

第5表の結果から明らかなように標準試験溶液9中への25 ppmおよび100 ppmのりん酸塩イオンの添加は、試験溶液91の評点が約8となり、容器底部の着色に関して不満足な結果になることが分つた。かかる溶液に対してジルコニウムおよびふつ化物イオンを追加的に添加することは試験溶液92について得られた試験結果から明瞭なように、りん酸塩イオン25 ppm水準においてはTR-4試験結果について改良効果が認められるが、100 ppmのりん酸塩イオン濃度においては平均評点が6.5であり不合格になる。試験溶液92中に添加したジルコニウムイオンの追加量に相当するジルコニウムイオンを添加した場合には、試験溶液93の結果から分るとおり平均評点は10であつていずれも不合格であつた。一方で、硝酸ジルコニウムと共に遊離のふつ化物をさらに添加すると試験溶液94の結果から分る通りりん酸塩イオン水準25 ppmにおいて平均評点3.5、およびりん酸塩イオン水準100 ppmにおいて評点5.5が得られ著しい

改良結果を示した。遊離のふつ化物のみの添加は試験溶液 9.5 から明らかなようにりん酸塩イオン濃度 25 ppm における平均評点が 2 であり、より高濃度のりん酸塩イオンにおける評点は 4.5 であり、著しく満足な TR-4 試験結果が得られた。

これらの実験結果は処理済みアルミニウム表面の TR-4 殺菌試験におけるりん酸塩イオンの変色効果を防止するために、一定濃度の遊離ふつ化物をりん酸塩イオン含有処理溶液中に添加する必要性を裏証している。試験溶液 9.5 の溶組成のミリボルト読み-40 は遊離ふつ化物濃度に関して TR-4 殺菌試験に十分合格しうるような皮膜を形成せしめるための指標を提供している。このミリボルト読みはりん酸塩イオンを含まずその大部分が溶液中のジルコニウムイオンと錯塩を形成しているふつ化物イオンを含有する比較試験溶液 9 のミリボルト読み-8 に相当する。

#### 実施例 9

タンニン酸濃度と、好適な TR-4 試験結果を

示す皮膜を形成せしめるための処理時間との相関関係をこの実施例の試験溶液により示した。ジルコニウムイオン 25 ppm、ふつ化物イオン 138.9 ppm、りん酸塩イオン 25 ppm、硝酸塩イオン 124.5 ppm、ほう素 14.7 ppm およびベルセン (Versene、エチレンジアミン 4 酢酸金属イオン封鎖剤) 19.5 ppm を含む比較試験溶液 10 を調製した。溶液の pH を 3.7 に調整した。この比較溶液 10 中に種々の量のタンニン酸を加えて一連の試験溶液を調製した。試験溶液 10.1、10.2、10.3、10.4 はそれぞれの順序において 17 ppm、33 ppm、50 ppm および 66 ppm のタンニン酸を含んでいた。

試験溶液 10 ないし 10.4 を用いて溶液温度 115°F (46°C) において吹き付け塗りによりアルミニウム鋼をそれぞれ 10 秒および 20 秒の処理時間で塗装した。処理後、塗装容器を冷水で 15 秒間、さらに脱イオン水で 5 秒間すすいで 380°F (193°C) において 5 分間炉中で乾燥した。それぞれの処理済みアルミニウム容器を 165°F

(73.9°C) において 30 分間 TR-4 試験にかけた。この結果を第 6 表に示す。

第 6 表  
TR-4 殺菌試験結果

試験溶液	タンニン酸濃度 ppm	TR-4 評点	
		10 秒	20 秒
10	0	9	8
10.1	17	5	1
10.2	33	1	1
10.3	50	1	1
10.4	66	1	1

第 6 表に記載の結果から、タンニン酸を含まない試験溶液 10 は TR-4 試験の 10 秒および 20 秒においていずれも著しく変色しその評点が不合格になることが分る。試験溶液 10.1 で示されるように 17 ppm のみのタンニン酸濃度においては、20 秒の処理時間における TR-4 試験結果では皮膜の変色が認められないが、この同じ溶液でも僅か 10 秒の処理時間では評

点 5 であつて不合格であつた。それ以上のタンニン酸濃度である試験溶液 10.2、10.3 および 10.4 では TR-4 試験における変色は無かつた。以上のデータは後作浴中のタンニン酸成分の有効性を裏証するものであり、極めて低濃度に含まれる場合でも著しい改良結果を示すが、より高濃度において得られる TR-4 試験結果に対応する皮膜を生成せしめるためには、実質的により長時間を必要とする事実を示している。

便宜上、操作浴は水希釈した際に所望の最終操作濃度になしうるような量の各種の成分を適量含むメイクアップ用濃縮液を用いることにより調製する。浴メイクアップ用濃縮液の使用濃度範囲および好ましい濃度範囲を第 7 表に示す。

第 7 表  
溶ノイタアツプ用濃縮液

成 分	重 量 %	
	範 囲	好ましい範囲
Zr および または Hf	0.01 ~ 2.0	0.15 ~ 0.25
F <sup>-</sup>	0.0355 ~ 2.1	0.5 ~ 0.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.025 ~ 5.0	0.35 ~ 0.65
PO <sub>4</sub>	0.009 ~ 1.8	0.13 ~ 0.23
ほう素	0.00295 ~ 0.59	0.04 ~ 0.08
EDTA	0.0039 ~ 0.78	0.06 ~ 0.1
タンニン酸	0.0135 ~ 2.7	0.2 ~ 0.35
NH <sub>3</sub>	0.0125 ~ 2.5	0.2 ~ 0.3

通常このメイタアツプ用濃縮液は1部の濃縮液と39部の水を用いて濃縮液2.5%を含有する操作液を生成せしめるような濃度である。ジルコニウムおよびハフニウムイオンはふつ化ジルコニウムカリウムおよびハフニウムふつ化物の形で添加するのが好ましく、それぞれは同時に若干のふつ化物イオンを浴中に供給できる。

ふおよびアンモニア0.25%を含有する。かかる濃縮物を脱イオン水により希釈した場合のpHは約3.1である。希釈後の操作液中のジルコニウムイオン濃度は約50 ppmである。

同様に浴成分含有濃縮液であつて、希釈せずに直接浴中に添加して浴成分を補給できるような濃縮物もまた同様に調製できる。

ここに記載した発明は上記した利益ならびに進歩性を達成するために十分に考慮せられたものではあるが、この発明の精神から逸脱することなく各種の変更、変性および変化がなし得ることは明らかであろう。

特許出願人 フツカー・ケミカルズ・アンド・  
プラスチック・コーポレーション

代 理 人 秋 元 輝 雄

河 秋 元 平 三

残余のふつ化物濃度はふつ化水素酸ならびにふつ化ほう素酸(HBF<sub>4</sub>)の4.9%水性溶液の形態で導入するのが好ましい。りん酸塩イオンはモノアンモニウムりん酸塩の形態において導入するのが好ましく、かつ第7表に示されたアンモニウムイオンは通常 pH調節のために用いた水酸化アンモニウムに起因する。タンニン酸成分はタンニン酸の重量相当分を与えうるタンニン抽出物として導入しうる。EDTAまたはそれに相当する錯化剤または金属イオン封鎖剤を添加すると非常に効果があり、その量は操作液を調整するために用いた水道水の硬度に左右せられる。金属イオン封鎖剤はメイタアツプ水中に存在するカルシウム、マグネシウム、鉄等のイオン類を錯化するのに有効である。

最終濃度2.5%へ希釈するのに最も適したメイタアツプ濃縮液はジルコニウムイオン0.2%、全ふつ化物イオン0.71%、硝酸塩イオン0.5%、りん酸塩イオン0.18%、ほう素588 ppm、EDTA (Versene) 0.078%、タンニン酸0.57



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 109929 号（特開昭 57-41377 号 昭和 57 年 3 月 8 日 発行 公開特許公報 57-414 号掲載）については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3（4）

Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号
C23F 7/00		7511-4K
B05D 3/10		7048-4F

## 手続補正書

昭和 58 年 3 月 22 日

特許庁長官 殿

（特許庁審査官

殿）

### 1. 事件の表示

昭和 56 年 特 許 願 第 109929 号

### 2. 発明の名称

被覆組成物および被覆方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名（名称） フツカー・ケミカルズ・アンド・  
プラスチック・コーポレーション

### 4. 代理人

住 所 東京都港区南青山一丁目1番1号

〒107 電話 475-1501（代）

氏名（5222）弁護士 秋 元 輝

住 所 同 所

氏名（1515）弁護士 秋 元 不二

### 5. 補正命令の日付（自発）

（発注日）昭和 年 月 日

### 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の補

### 7. 補正の内容

特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。



## 2. 特許請求の範囲

(1) 水により希釈して金属表面処理用操作浴を調製するための水性調製液であって、ハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられる金属イオン 0.1ないし 2%、ふつ化物イオン 0.0355 ないし 7.1%、硝酸塩イオン 0.025ないし 5%、りん酸塩イオン 0.009 ないし 1.8%、ほう素 0.00295ないし 0.59 %、EDTA 0.0039 ないし 0.78 %、タンニン酸として計算したタンニン化合物 0.0135 ないし 2.7%およびアンモニア 0.125ないし 2.5%を質量基準において含有する水性溶液から成る調製液。

(2) 該金属イオン 0.15 ないし 0.25 %、ふつ化物イオン 0.5ないし 0.8%、硝酸塩イオン 0.35 ないし 0.65 %、りん酸塩イオン 0.13 ないし 0.23 %、ほう素 0.04 ないし 0.88 %、EDTA 0.06 ないし 0.1%、該タンニン化合物 0.2ないし 0.35 %およ

びアンモニア 0.2ないし 0.3%を含有することを特徴とする特許請求範囲第1項に記載の水性調製液。

### (3) 該金属イオン 0.2%、ふつ化物イオン

0.71 %、硝酸塩イオン 0.5%、りん酸塩イオン 0.18 %、ほう素 0.0588 %、

EDTA 0.078%、該タンニン化合物

0.57 %およびアンモニア 0.25 %を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の水性調製液。

### (4) 該金属イオンがジルコニウムから成ることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の調製液。

(5) 水で希釈して金属表面処理用の操作浴を形成せしめるための水性調製液であって、質量基準でハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられた金属イオン 0.1ないし 2%、ふつ化物イオン 0.0355 ないし 7.1%およびタンニン酸として計算したタンニン化合物

- 0.0135 ないし 2.7%を含有する水溶液が  
ら成る濃縮液。
- (6) さらに硝酸塩イオン 0.025ないし 5%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の濃縮液。
- (7) さらにりん酸塩イオン 0.009ないし 1.8%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の濃縮液。
- (8) さらにほう素 0.00295ないし 0.59 %を含有することを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の濃縮液。
- (9) さらに金属イオン封鎖剤を 0.0039 ないし 0.78 %を含有することを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の濃縮液。
- (10) 該金属イオン封鎖剤がEDTAであることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の濃縮液。
- (11) さらにアンモニウム 0.125ないし 2.5%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の濃縮液。
- (12) pH5 以下であり、ジルコニウム、ふつ化物および植物性タンニンを少くともそれぞれ1ppmの量において、かつ金属表面と接触せしめた際に金属表面に耐食性を付与せしめるに十分な量において溶解している酸性的水性でクロムを含まない組成物。
- (13) 該ジルコニウムが4ないし100ppmの量において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の組成物。
- (14) 該ふつ化物がF:Zr重量比において少くとも1.25:1の比率において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の組成物。
- (15) 該タンニンがタンニン酸としての重量基準で少くとも25ppmの量において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の組成物。
- (16) 該タンニンがタンニン酸としての重量基準で500ppm以下の量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の組成物。
- (17) 追加的に、りん酸塩イオンが10ないし 200 ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の組成物。
- (18) 該りん酸塩イオンが25ないし750ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の組成物。
- (19) 該りん酸塩イオンが45ないし55ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の組成物。
- (20) ジルコニウム50ppm、全ふつ化物180ppm、タンニン酸としての重量基準70ppmのタンニン、りん酸塩イオン50ppmを含有し、該組成物のpHが3ないし4.5であることを特徴とする組成物。
- (21) 金属表面を、pH5以下であり、ジルコニウム、ふつ化物および植物性タンニンを少くともそれぞれ1ppmの量において、かつ金属表面と接触せしめた際に金属表面に耐食性を付与せしめるに十分な量において溶解している酸性的水性でクロムを含まない組成物、あるいはジルコニウム50ppm、全ふつ化物180ppm、タンニン酸としての重量基準70ppmのタンニン、りん酸塩イオン50ppmを含有し、該組成物のpHが3ないし4.5である組成物と所望の皮膜を生成せしめるに十分な温度および時間にわたって接触せしめる工程から成る耐食皮膜生成方法。